

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-127543

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

B41M 5/28

(21)Application number : 2001-324515

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 23.10.2001

(72)Inventor : OKADA KIYOMI

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermal recording material not lowering whiteness and excellent in image quality and sensitivity at the time of printing.

SOLUTION: In the thermal recording material wherein a thermal recording layer containing a color former and a developer is provided on the single surface of a support, at least one of the color former and the developer is contained in a microcapsule or composite particles and an uppermost layer formed by a casting method is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-127543
(P 2 0 0 3 - 1 2 7 5 4 3 A)
(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

| | | | |
|----------------------------|------|-----------|------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
| B41M 5/26 | | B41M 5/18 | E 2H026 |
| 5/28 | | | 112 |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-324515 (P 2001-324515) | (71) 出願人 | 000122298 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号 |
| (22) 出願日 | 平成13年10月23日 (2001.10.23) | (72) 発明者 | 岡田 きよみ 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子 製紙株式会社尼崎研究センター内 Fターム(参考) 2H026 AA07 AA13 FF01 FF11 |

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【課題】 白色度の低下がなく、印字時の画質および感度に優れた感熱記録体を提供することにある。

【解決手段】 支持体の片面上に、発色剤および呈色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録体において、発色剤および呈色剤の少なくとも一方がマイクロカプセルまたは複合粒子に含有された感熱記録体であって、キャスト法で形成された最上層を有する感熱記録体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の片面上に、発色剤および呈色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録体において、発色剤および呈色剤の少なくとも一方がマイクロカプセルまたは複合粒子に含有された感熱記録体であって、キャスト法で形成された最上層を有することを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】 感熱記録体の最上層が保護層である請求項1記載の感熱記録体。

【請求項3】 感熱記録層が多色発色性を有する請求項1または2記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱による発色反応を利用した感熱記録体に関するものであり、特に、未印字部のカブリがなく、画質および感度に優れた感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、発色剤と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体は良く知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトでかつその保守も比較的容易であるため、ファクシミリや各種計算機等の記録媒体としてのみならず、ラベル用の記録媒体にも使用されている。特に近年、このような感熱記録方式を用いるファクシミリ・プリンターの装置の改良が進み、従来は困難とされていた高速記録が可能となっている。このような機器の高速化に伴いそれに使用される感熱記録体も記録感度の一層の向上が要求され、これに関する多くの提案がなされている。

【0003】 更に、これに加えて記録した場合に均一に発色をし、高品位な画像が得られる感熱記録体が要請されている。ところが一般におこなわれている感熱記録体の製造方法としては、紙、合成樹脂シートのような基材に感熱塗液をエアナイフコーター、ブレードコーター等により塗布し、乾燥後スーパーカレンダー掛け処理して平滑化する方法があげられるが、このような製造方法では、前に述べたような均一な発色をし、高品位の画像が得られる感熱記録体を得ることは困難である。そこで記録感度及び画質を向上させる技術として最上層の均一性を高め、感熱ヘッドとの密着を高めるキャスト法（特開昭63-256483号報、特開平10-217609号報）が提案されており、この方法は、湿潤状態の最上層を均一面の金属ドラム等に圧接し、乾燥後に剥離させて感熱記録体を製造するものであり、最上層は非常に均一性の高いものとなる。さらに、この方法により、一般におこなわれている塗布方法では得られない高い光沢度を得ることができる。一方、キャスト法で感熱記録体を製造しようと試みた場合、ドラムの表面温度が高いほど操作性はよくなる。しかし、感熱塗料がドラムに圧着・乾燥する工程において、発色剤と呈色剤とが反応して

しまい、白紙である部分が発色するいわゆる地肌部の発色が生じるおそれがあったり、金属ドラムの汚れが生じ、画質が劣る欠点がある。地肌部の発色を抑える方法として、使用する呈色剤の静的発色開始点を限定した方法が提案されている（特開平10-217609号報）が、金属ドラムの汚れが生じたり、感熱記録体の画質や感度に劣る欠点がある。また、特開昭63-256483号報の方法では、地肌部の発色が生じたり、金属ドラムの汚れ、画質に劣る等、満足の行く結果が得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、白色度の低下がなく、印字時の画質および感度に優れた感熱記録体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 支持体の片面上に、発色剤および呈色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録体において、発色剤および呈色剤の少なくとも一方がマイクロカプセルまたは複合粒子に含有された感熱記録体であって、キャスト法で形成された最上層を有する感熱記録体である。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明は、上述の如く、支持体の片面上に、発色剤および呈色剤を含有する感熱記録層を有する感熱記録体において、発色剤および呈色剤の少なくとも一方がマイクロカプセルまたは複合粒子に含有された感熱記録体であって、キャスト法で形成された最上層を有する感熱記録体であり、該感熱記録体は、画質の均一性が非常に高いため、特に、2色以上の多色発色性を有する感熱記録体において、色分離効果が大いという特徴がある。

【0007】 マイクロカプセルは、一般には、発色剤及びマイクロカプセル壁前駆体を含む有機溶媒を界面活性のある高分子水溶液中で攪拌・乳化し、続いてマイクロカプセル壁前駆体を重合反応させることによって得られる。

【0008】 また、複合粒子は、発色剤を溶質とし、多価イソシアネート化合物を溶媒とした溶液を水中に乳化分散し、多価イソシアネート化合物の高分子（樹脂）化反応を促進させることにより得られた平均粒子径が0.2～5.0μm程度の粒子である。

【0009】 これらのマイクロカプセル、あるいは複合粒子を含む感熱記録層用塗液をキャスト塗工液として使用したり、あるいは、マイクロカプセルあるいは複合粒子を含む感熱記録層用塗液を塗工後、乾燥したのち、該層を再膨潤したのちキャストした場合には、発色剤の単体分散物を使用した場合と比較して、金属ドラムからの剥離性がよい。剥離性がよいと生産性の向上がはかられ、同時に、ドラムの汚れも少ないため、操作性に有利であり、感熱記録体の品質も向上する。一方、マイクロ

カプセルあるいは複合粒子を用いた感熱記録層は、単体分散物を用いた記録層と比較して静的な発色開始温度が高い、という特徴があり、ドラムに圧着および乾燥する工程において、地肌部の発色カブリが少ないという利点がある。最上層をキャスト法によって形成することによってより平滑で、均一な表面が形成されるため、ヘッドからの熱も効率よく伝わる。キャスト法によって形成された感熱記録層上に保護層を設けた場合においても、通常の保護層の塗工に比べて少量の塗工量で同等以上の効果が得られる。また、マイクロカプセルあるいは複合粒子を配合した感熱塗工液を使用してキャスト法以外の方法で感熱記録層を形成し、その後、保護層をキャスト法で形成してもよい。このように、マイクロカプセルあるいは複合粒子を配合した感熱塗工液を使用して、キャスト法以外の方法で製造した感熱記録体では、画質が良好であり、しかも動的感度の高いものを得ることがむずかしかったが、キャスト法で製造することにより、未印字部のカブリがなく、画質および感度に優れた感熱記録体を得ることが可能となった。

【0010】本発明において使用されるキャスト法とは、ウェットキャスト法、ゲル化キャスト法、リウエットキャスト法およびフィルム転写法のいずれかの方法が適用される。最初の3つの方法は、キャストドラム表面を写し取り高光沢を得る点では共通であるが、キャストドラム圧着されるまでの工程の差異により区別される。以下にそれぞれの方法にそれぞれの方法について若干詳細に説明する。

【0011】ウェットキャスト法とは、直接法ともいわれ、原紙に塗布された塗工液は湿潤状態のまま直ちにプレスロールによって加熱されたキャストドラムに圧着され、乾燥と同時にキャストドラム表面を写し取る方法である。

【0012】ゲル化キャスト法とは、凝固法ともいわれ、原紙に塗布された塗工液は凝固液で処理され、流動性のない変形可能なゲル状態で加熱されたキャストドラムに圧着され、ウェットキャスト法と同様にして光沢面を得る方法である。

【0013】リウエットキャスト法とは、再湿潤法もしくは再湿法ともいわれ、原紙に塗布された塗工液は一旦乾燥された後、再湿液で処理され、該塗工層は表層部分が再湿潤可塑性された状態で加熱されたキャストドラムに圧着され、ウェットキャスト法の場合と同様に面を得る方法である。

【0014】フィルム転写法とは、キャストドラムの代わりにフィルムを使用した方法の他、感熱記録体の最上層となる層をあらかじめ、フィルム上に塗布・乾燥させ、支持体上のウェットな層と貼り合せをおこなった後、乾燥と同時にフィルムを剥離させてフィルム面を写し取る方法やフィルム上に最上層となる塗料を塗布し、支持体と貼り合せをおこなった後、乾燥させてフィルム

面を写し取る方法でもよい。

【0015】次に、各層の具体的形態を記す。支持体としては、例えば上質紙、古紙入り原紙、あるいは、アート紙、コート紙、キャスト紙などの塗工紙、不織布等、水蒸気が通過できるものであればよい。支持体上には、下塗り層を設けてもよく、原紙面の凹凸を画質に反映させない、という意味において望ましい利用形態の一つである。

【0016】下塗り層用塗液中に使用される接着剤としては、例えばポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、デンプン、酸化デンプン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体塩、スチレン-無水マレイン酸共重合体塩、エチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、アクリル樹脂系ラテックス、ウレタン樹脂系ラテックス、スチレンとブタジエンラテックス、アクリロニトリルを含有するスチレンとブタジエンラテックス、等が挙げられる。接着剤の使用量としては、下塗り層の全固形量に対して、4~30質量%好ましくは、6~25質量%程度である。

【0017】下塗り層中に使用される顔料としては、例えば二次凝結された軽質炭酸カルシウム、焼成カオリン、焼成クレイ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、無定形シリカ、各種有機顔料、中空粒子、発泡粒子、有機カプセル等が挙げられる。なかでも、焼成カオリン、焼成クレイ、無定形シリカおよび有機顔料は、断熱性と圧縮弾性に優れているため、好ましく使用される。なお、これらの顔料は二種以上の併用も勿論可能である。

【0018】下塗り層は、水を媒体とし、例えば接着剤、顔料、および必要により添加される助剤とを混合攪拌して得られる下塗り層用塗液を支持体上に塗布乾燥することにより形成される。

【0019】下塗り層用塗液中に添加し得る助剤としては、例えば耐水化剤、分散剤、消泡剤、着色染料、蛍光染料等が挙げられる。

【0020】下塗り層用塗液は、例えばエアナイフ、ロールコーター、バーコーター、ダイコーター、ピュアブレードコーター、ベントブレードコーター、ロッドブレードコーター、カーテンコーター等の公知の塗工方式より、支持体上に乾燥後の塗布量が5~20g/m²、好ましくは7~15g/m²程度となるように塗布される。

【0021】感熱記録層は、下塗り層上に形成することにより製造される。発色剤および呈色剤を含有する感熱記録方式としては、例えばロイコ染料と呈色剤との組合せ、ジアゾニウム塩とカプラーとの組合せ、キレート化

合物と鉄、コバルト、銅など遷移元素との組合せ、イミノ化合物と芳香族イソシアネート化合物との組合せ等が挙げられるが、ロイコ染料と呈色剤との組合せが発色濃度に優れるため、好ましく用いられる。以下、発色剤であるロイコ染料と呈色剤との組合せからなる感熱記録体について詳細に述べる。

【0022】本発明においては、同一感熱記録層が単色の発色色調をもつもので構成されても、記録エネルギーにより発色色調の異なるロイコ染料を含んでもよい。同一の感熱記録層中に、互いに発色色調の異なる、高温側で発色するロイコ染料と低温側で発色するロイコ染料を共存した状態で鮮明な二色感熱記録像を得るには、例えば高温側で発色するロイコ染料を溶質とし、多価イソシアネート化合物を溶媒とした溶液を水中に乳化分散後、多価イソシアネート化合物の高分子（樹脂）化反応を促進させることにより得られた平均粒子径0.2～5.0 μm程度の複合粒子にするか、あるいは高温側で発色するロイコ染料を有機溶媒に溶解した状態で内包したマイクロカプセルにして使用し、併せて低温側で発色するロイコ染料は0.2～3 μm程度に単独で微粉砕されたものを使用する。

【0023】ロイコ染料としては、トリアリール系、ジフェニルメタン系、チアジン系、スピロ系、ラクタム系、フルオラン系等のロイコ体が好ましく使用できる。かかるロイコ染料は呈色剤と反応において、それぞれ固有の発色色調を与えるもので、その発色色調は、黒、赤、赤紫、オレンジ、青、緑、黄色と多岐にわたっている。

【0024】発色色調が黒色のロイコ染料としては、例えば3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-(N-イソアミル-N-エチルアミノ)-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トリルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-2-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-イソアミル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-[N-(3-エトキシプロピル)-N-エチルアミノ]-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2,6-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2,4-ジメ

チルアニリノ)フルオラン、2,4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノアニリノ)フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン等が挙げられる。

【0025】なかでも、3-ジ-n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2,6-ジメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2,4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノアニリノ)フルオランから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0026】発色色調が赤色のロイコ染料としては、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-アニリノラクタム、3-ジメチルアミノ-7-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-プロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンゾフルオラン、3-(N-エチル-N-トリルアミノ)-7-メチルフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-プロモフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7,8-ベンゾフルオラン、2-(N-アセチルアニリノ)-3-メチル-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、2-(N-ベンジルアニリノ)-3-メチル-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、2-(N-メチルアニリノ)-3-メチル-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェノキシフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-7-フェノキシフルオラン、3,3'-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリドが挙げられる。

【0027】発色色調が青色のロイコ染料としては、例えば3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(4-ジエチルアミノフェニル)フタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-n-ヘキシルオキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-ジフェニルアミノ-6-ジフェニルアミノフルオラン等が挙げられる。

【0028】発色色調が緑色のロイコ染料としては、例えば3-(N-エチル-N-n-ヘキシルアミノ)-7

ーアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3,3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリド、3-(N-エチル-N-p-トリルアミノ)-7-(N-フェニル-N-メチルアミノ)フルオラン、3-[p-(p-アニリノアニリノ)アニリノ]-6-メチル-7-クロロフルオラン、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スビロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド等が挙げられる。

【0029】発色色調が黄色のロイコ染料としては、例えば3,6-ジメトキシフルオラン、および1-(4-n-ドデシルオキシ-3-メトキシフェニル)-2-(2-キノリル)エチレン等が挙げられる。

【0030】複合粒子に用いられる樹脂としては、ポリウレアまたはポリウレタン-ポリウレアが好ましく、ロイコ染料が含有される複合粒子の製造方法としては、ロイコ染料を樹脂形成性原料である多価イソシアネート化合物(必要により、ポリオール化合物、ポリアミン化合物等を添加させることもできる)中に150~160℃で溶解し、この溶液を必要に応じて冷却した後、ポリビニルアルコール等の保護コロイド物質を溶解含有している水性媒体中でホモミキサー、超音波乳化機、強制間隔通過型のミル等の乳化機にて乳化分散し、必要により水溶性ポリアミン等の反応性物質を添加して、高分子形成性原料を重合させ、ロイコ染料と、ポリウレアまたはポリウレタン-ポリウレアとからなる複合粒子を形成する方法があげられる。

【0031】多価イソシアネート化合物としては、多価イソシアネート化合物のポリオール付加物、ビウレット体、イソシアヌレート体等の多量体であってもよい。もちろん、多価イソシアネート化合物、及びポリオール化合物等は、上記化合物に限定されるものではなく、また、必要に応じて数種類の化合物を併用してもよい。

【0032】更に、複合粒子中には記録感度を高めるための増感剤として、融点が40~150℃程度の芳香族ケトン化合物、芳香族エーテル化合物、芳香族環状エステル化合物、フェノール化合物を含有させることもできる。

【0033】芳香族ケトン化合物としては、ベンゾフェノン、芳香族エーテル化合物としては、1,2-ジ(m-トリルオキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(2-メチルフェノキシ)エタン、芳香族環状エステル化合物としては、クマリン、フタリド等がある。フェノール化合物としては、p-ベンジルオキシフェノール等がある。また、これらの有機化合物は複合粒子中以外に、感熱記録層中にも含有させることもできる。

【0034】ロイコ染料と多価イソシアネート化合物との質量比率は、発色感度、製造のしやすさの点からロイコ染料100質量部に対して、多価イソシアネート化合

物が、50質量部~2000質量部であることが好ましく、より好ましくは250~600質量部である。多価イソシアネート化合物は、常温で低粘性の液体で、かつロイコ染料に対する溶解性の高いものを選択することが望ましい。特に、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体等は低粘性のため好ましく使用することができる。

【0035】ロイコ染料と有機溶媒とを内包するマイクロカプセルは、上記の複合粒子の製造時において、ロイコ染料を高分子形成性原料である多価イソシアネート化合物中に溶解する際に沸点が100℃以上の有機溶媒をマイクロカプセル全固形分に対して20~90質量%、好ましくは30~70質量%程度含有させることにより得られる。

【0036】かかる有機溶媒としては、例えばリン酸トリクレジル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、モノ(ジ)イソプロピルナフタレン、1-メチル-1-フェニル-1-トリルメタン、1-メチル-1-フェニル-1-キシリルメタン等が挙げられる。また、マイクロカプセルは上記以外の方法で製造されてもよく、ロイコ染料の分散物をゼラチンカプセル化したものでもよい。その場合は、水を分散媒体とし、ロイコ染料を湿式粉碎した後、コアセルベーション法またはin-situ法によるマイクロカプセル化によって製造される。

【0037】ロイコ染料と共に併用される呈色剤としては、例えばハイドロキノンモノベンジルエーテル、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、3-ベンジルサリチル酸亜鉛、3-(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛等の芳香族カルボン酸の亜鉛塩、4,4'-ビス(p-トリルスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、N-(p-トリルスルホニル)-N'-フェニル尿素等の分子内に-SO₂NH-結合を有する芳香族化合物等が挙げられる。感熱記録層中では、呈色剤がマイクロカプセルあるいは複合粒子に含有されたものを使用して、たとえば、ロイコ染料含有複合

粒子と呈色剤含有マイクロカプセルとの組み合わせ、ロイコ染料含有複合粒子と呈色剤含有複合粒子との組み合わせ、ロイコ染料含有マイクロカプセルと呈色剤含有マイクロカプセルとの組み合わせ等を使用することもできる。

【0038】呈色剤は、ロイコ染料全固形分に対し、50～500質量%程度用いることが好ましく、より好ましくは70～400質量%程度である。もちろん、必要に応じて、2種類以上の呈色剤を併用することもできる。

【0039】感熱記録層中、マイクロカプセル中あるいは複合粒子中に、記録部の保存性向上のために画像安定化剤を含有させることもできる。かかる画像安定化剤としては、例えば1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール等のヒンダードフェノール系化合物、4-ベンジルオキシフェニル-4'-[2-メチル-2, 3-エポキシプロピルオキシ]フェニルスルホン、4-(2-メチル-1, 2-エポキシエチル)ジフェニルスルホン、4-(2-エチル-1, 2-エポキシエチル)ジフェニルスルホン等のエポキシ系化合物、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチルベンジル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)イソシアヌル酸等のイソシアヌル酸系化合物等が挙げられる。

【0040】感熱記録層は、一般に水を分散媒体とし、呈色剤、および必要により増感剤などをボールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機によりそれぞれの平均粒子径が2μm以下となるように微分散した後、ロイコ染料内包マイクロカプセル分散液、ロイコ染料含有複合粒子分散液、接着剤を添加して調製された感熱記録層用塗液を下塗り層上に塗布乾燥して形成される。

【0041】感熱記録層用塗液に添加される接着剤の具体例としては、例えばデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ジイソブチレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ウレタン系ラテックス等が挙げられる。接着剤の使用量としては、感熱記録層の全固形量に

対して5～40質量%程度である。

【0042】さらに、感熱記録層用塗液中には、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、無定形シリカ、焼成カオリン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、尿素・ホルマリン樹脂フィラー等の顔料、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム等の界面活性剤、および着色染料、蛍光染料、耐水化剤等の助剤を添加することもできる。

【0043】感熱記録層用塗液は、乾燥後の塗布量が2～20g/m²、好ましくは3～15g/m²程度となるように塗布され、塗布液が湿潤状態あるいは、可塑状態にある間に40～120℃の金属ドラム表面に圧接して乾燥後に剥離して感熱記録体を得る。あるいは、感熱記録層塗液を例えばバーコーター、エアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ピュアブレードコーター、ベントブレードコーター、ショートドウェルコーター、マイクログラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター等の公知の塗工方法により、支持体上に塗布乾燥後、その上に、同一あるいは別配合の感熱記録層塗液を塗布し、塗布液が湿潤状態あるいは、可塑状態にある間に40～120℃の金属ドラム表面に圧接して乾燥後に剥離して感熱記録体を得ることもできる。

【0044】本発明において、感熱記録層上に保護層を設けるのも好ましい利用形態の一つであり、その場合は、保護層をキャスト法によって形成することになる。

【0045】保護層用塗液に使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコールとジケテンを反応させる等によってアセトアセチル基を導入したアセトアセチル変性ポリビニルアルコール、フマル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水イタコン酸等の多価カルボン酸とポリビニルアルコールとの反応物あるいはこれらの反応物のエステル化物、さらには酢酸ビニルとマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリル酸、メタアクリル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体のケン化物として得られるカルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとエチレンスルホン酸、アリスルフルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩との共重合体のケン化物として得られるオレフィン変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類との共重合体のケン化物として得られるニトリル変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとアクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類との共重合体をケン化して得られる変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン等のプロテイン、

アラビアゴム、酸化澱粉、エーテル化澱粉、ジアルデヒド澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン、アクリル系エマルジョン、スチレン-アクリル共重合体エマルジョン、酢酸ビニル-塩化ビニル-エチレン共重合体エマルジョン、メタクリレート-ブタジエン共重合体エマルジョン、等が挙げられる。これらの材料の中でも特に各種変性ポリビニルアルコール、疎水性高分子エマルジョンが好ましい。

【0046】かかる保護層用塗液には、顔料を添加することができる。顔料の具体例としては炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化珪素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タルク、カオリン、クレイ、焼成クレイ、コロイダルシリカ等の無機顔料、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生澱粉粒等の有機顔料等が例示される。なお、その使用量については一般に接着剤全固形分に対して0~700質量%、好ましくは5~400質量%程度の範囲で配合されるのが好ましい。

【0047】さらに保護層用塗液中には必要に応じて、グリオキザール、メチロールメラミン、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、硼酸、塩化アンモニウム等の硬化剤を添加してもよく、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アミド、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス、ステアリン酸エステル等の滑剤、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、アルギン酸塩、脂肪酸金属塩等の界面活性剤、ベンゾフェノン系、トリアゾール系等の紫外線吸収剤、消泡剤、蛍光染料、着色染料等の各種助剤を適宜添加することもできる。滑剤の使用量としては、保護層用塗液全固形分に対して、1~15質量%、さらに好ましくは、3~13質量%の間で調整される。

【0048】保護層用塗液は、一般に水性系塗液として調製され、上記の材料を用いて、調整される。その際、必要に応じてミキサー、アトライター、ボールミル、ロータリーミル等の混合・攪拌機によって十分混合分散される。調製された保護層用塗液は、感熱記録層上に塗布・乾燥後が0.3~6g/m²、より好ましくは、0.5~4g/m²となるように塗布し、塗布液が湿潤状態あるいは、可塑状態にある間に40~120℃の金属ドラム表面に圧接して乾燥後に剥離して感熱記録体を得る。また、必要に応じて感熱記録層と保護層の間に印字の保存性を高めるための中間層を設けることもできる。さらに、必要に応じて感熱記録体の裏面側にも保護層と同様のコート層を設けることによって一層保存性を高めることも可能である。さらに、各層形成後にスーパーキャレ

ンダー等で平滑化処理したり、あるいは記録体裏面に粘着剤層を設ける、粘着ラベルに加工する等、感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0049】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の「部」及び「%」は特に断らない限りそれぞれ「質量部」及び「質量%」を示す。

10 【0050】実施例1

(下塗り層用塗液の調製) 焼成カオリン(商品名:アンシレックス、EC社製)70部、固形濃度48%のスチレン・ブタジエンラテックス(商品名:L-1571、旭化成)30部、カルボキシメチルセルロースの5%水溶液20部、ポリアクリル酸ナトリウムの40%水溶液2部および水100部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

【0051】①A液の調製

黒色発色性電子供与性化合物として3-ジ-n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部を100℃に加熱したジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート40部に溶解し、この溶液を25℃に冷却後、同じ温度の8%ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセノールGM-14L、日本合成化学工業社製)水溶液200部に徐々に添加し、TKホモミキサー(モデルHV-M、特殊機化工業社製)を用い、回転数4000rpmの攪拌によって乳化分散した後、この乳化分散液に水80部を加えて均一化した。この乳化分散液を80℃に昇温し、10時間の硬化反応を行わせ、室温にて固形分濃度20%となるように水を添加し、平均粒子径1.6μmの黒色発色性ロイコ染料含有複合粒子分散液を調製した。

【0052】②B液の調製

シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル40部、スルホン変性ポリビニルアルコールの20%水溶液20部、及び水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.2μm以下になるまで粉碎してB液を得た。

【0053】③C液の調製

2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン40部、スルホン変性ポリビニルアルコールの20%水溶液20部、及び水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.2μm以下になるまで粉碎してC液を得た。

【0054】(感熱記録層用塗液の調製) A液300部、B液25部、C液75部、水酸化アルミニウム30部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液10部、パラフィンワックスの30%分散液10部、固形分濃度50%のスチレン-ブタジエン系ラテックス20部、カルボキシ変性ポリビニルアルコールの10%水溶液50部、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂(架橋剤)の20%水溶液10部とからなる組成物を混合攪拌して感熱記録層用

塗液を得た。

【0055】(感熱記録体の作製) 70 g/m^2 の上質紙の片面に、下塗り層用塗液を乾燥後の塗布量が 9 g/m^2 となるようにベントブレードコーターで塗布・乾燥した後、感熱記録層用塗液を乾燥後の塗布量が 5.5 g/m^2 となるように塗布し、塗工層が湿潤状態にあるうちに 90°C に加熱されたキャストドラムに圧着し、乾燥した後、感熱記録体を得た。

【0056】実施例2

実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、A液300部の代わりに下記のD液400部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0057】④D液の調製

3-ジ-n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン5部、1-メチル-1-フェニル-1-トリルメタン45部、キシリレンジイソシアネートの75%酢酸エチル溶液12部とからなる 60°C 溶液と、同じ温度の8%ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセノールGM-14L、日本合成化学工業社製)水溶液100部とを、TKホモキサー(モデルHV-M、特殊機化工業社製)を用い、回転数4000rpmの攪拌によって乳化分散した後、この乳化分散液に水100部を加え、 80°C に昇温し、10時間の硬化反応を行わせ、室温にて固形分濃度25%となるように水を添加し、平均粒子径 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ の黒色発色性ロイコ染料内包マイクロカプセル分散液を調製した。

【0058】実施例3

実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、A液300部の代わりに下記のE液200部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0059】⑤E液の調製

ロイコ染料分散液100部を 60°C に保った中に、ゼラチン(ニッピゼラチン株式会社、S-1286、等電点8.46)の10%水溶液(液温 60°C)を40部、および水150部添加し、アンモニア水でpHを7.0に調整した。次いで、攪拌しながら酢酸の10%水溶液を滴下しpHを4.0に調整した。徐々に温度を 10°C まで下げて、コアセルベードされたゼラチンをゲル化し、グルタルアルデヒドの5%水溶液を5部添加してゼラチンを不溶化させ、固形濃度10%のマイクロカプセル分散液を得た。なお、上記のロイコ染料分散液は、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン35部、アラビアゴムの10%水溶液40部、および水20部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ となるまで粉碎したロイコ染料分散液である。

【0060】実施例4

実施例1の感熱記録層用塗液の調製において、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりにビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンを用い、

下記のF液25部を加えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0061】⑥F液の調製

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン40部、スルホン変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセランL3266、日本合成化学工業社製)10%水溶液10部および水50部とからなる組成物をサンドミルにて平均粒子径が $1.2\text{ }\mu\text{m}$ となるまで粉碎して赤色発色性ロイコ染料分散液を得た。

【0062】実施例5

実施例1の感熱記録体の作製において、 70 g/m^2 の上質紙の片面に、下塗り層用塗液、感熱記録層用塗液をそれぞれ乾燥後の塗布量がそれぞれ 9 g/m^2 、 5.5 g/m^2 となるようにベントブレードコーター、パーコーターで塗布・乾燥した後、下記の保護層塗液を乾燥後の塗布量が 1.5 g/m^2 となるように塗布し、塗工層が湿潤状態にあるうちに 90°C に加熱されたキャストドラムに圧着し、乾燥した後、感熱記録体を得た。

【0063】(保護層塗液の調製) カオリン(UW-90、エンゲルハード社製)55部、シリカ5部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセファイマーZ-200、固形分10%、日本合成化学工業社製)300部、ステアリルリン酸エステルカリウム塩(ウーポール1800、固形分35%、松本油脂製薬社製)7部、ステアリン酸亜鉛(F-930、固形分35%、中京油脂社製)10部、グリオキサール40%水溶液1部および水20部とを混合し、保護層用塗液を得た。

【0064】実施例6

実施例5の保護層塗液の調製においてアセトアセチル変性ポリビニルアルコールの代わりにベンゾトリアゾール基を有する単量体成分として2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールを有するアクリル系樹脂ラテックス(商品名:UVA-804W、固形分濃度35%、新中村化学工業社製)を用いた以外は、実施例5と同様にして感熱記録体を得た。

【0065】実施例7

感熱記録層用塗液として実施例4と同一のものを使用した以外は、実施例6と同様にして感熱記録体を得た。

【0066】実施例8

実施例5において、保護層塗液を乾燥後の塗布量が 1.5 g/m^2 となるように塗布・乾燥した後、下記の再湿液で、湿潤させ、湿潤状態にあるうちに 95°C に加熱されたキャストドラムに圧着し、乾燥した以外は、実施例5と同様にして感熱記録体を得た。

【0067】(再湿液の調製) ヘキサメタリン酸ナトリウム:硫酸亜鉛=1:1を0.2%含有する再湿液を調製した。

【0068】実施例9

実施例 5 において、保護層塗液を乾燥後の塗布量が 1.5 g/m^2 となるように塗布し、湿潤状態にあるうちに下記の凝固液で凝固処理し、流動性を失った塗工層を 95°C に加熱されたキャストドラムに圧着し、乾燥した以外は、実施例 5 と同様にして感熱記録体を得た。

【0069】（凝固液の調製）蟻酸カルシウムを 8% 含有する凝固液を調製した。

【0070】比較例 1～6

それぞれの実施例 1～6 において最上層をキャスト仕上げしないで、バーコーターにて塗布・乾燥して感熱記録体を得た。

【0071】比較例 7

実施例 1 の感熱記録層塗液の調製において、A 液 300 部の代わりに、下記 G 液を 75 部使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

【0072】⑦ G 液の調製

3-ジ-n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 40 部、スルホン変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセラン L 3266、日本合成化学工業社製）10% 水溶液 10 部および水 50 部とからなる組成物をサンドミルにて平均粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ となるまで粉碎して黒色発色性ロイコ染料分散液を得た。

【0073】比較例 8

実施例 1 の感熱記録層用塗液の C 液調製において、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりに N-フェニル-N'-m-アミノスルホニルフェニルウレア

を用い、A 液 300 部の代わりに、上記 G 液を 75 部使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。かくして得られた各感熱記録体について、以下の品質試験を行いその結果を表 1 に示した。

（1）記録濃度各感熱記録体を感熱記録シミュレーター（商品名：TH-PMD、大倉電気社製）によって画像記録を行い、未印字部、印加エネルギー 0.18 および 0.40 mJ/dot における記録像の発色濃度をマクベス濃度計（商品名：RD-914R 型、マクベス社製）でビジュアルモードにて測定した。2 色発色系の場合は、印加エネルギー 0.18 mJ/dot の赤発色部をマゼンタモードにて測定した。

（2）印字部の画質を下記のように、目視評価した。

○：白抜けがない。（目視で確認できないレベル）

△：白抜けが少しある。

×：白抜けが多い。

（3）2 色発色感熱記録体の印字物の色分離性を下記のように目視評価した。

○：色分離性が良好である。

×：色分離性に劣る。

（4）キャストドラムの汚れ

○：曇りがない。

×：曇りがある。

【0074】

【表 1】

| | 発色濃度 | | | 画質 | 色分離性 | ドラム汚れ |
|-------|------|-----------------------|-----------------------|----|------|-------|
| | 未印字部 | 0.18 mJ/dot | 0.40 mJ/dot | | | |
| 実施例 1 | 0.10 | 0.70 | 1.62 | ○ | — | ○ |
| 実施例 2 | 0.10 | 0.68 | 1.58 | ○ | — | ○ |
| 実施例 3 | 0.11 | 0.73 | 1.64 | ○ | — | ○ |
| 実施例 4 | 0.09 | 1.2(赤) | 1.65 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 5 | 0.10 | 0.67 | 1.63 | ○ | — | ○ |
| 実施例 6 | 0.10 | 0.65 | 1.60 | ○ | — | ○ |
| 実施例 7 | 0.09 | 1.13(赤) | 1.63 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 8 | 0.10 | 0.65 | 1.62 | ○ | — | ○ |
| 実施例 9 | 0.10 | 0.66 | 1.63 | ○ | — | ○ |
| 比較例 1 | 0.07 | 0.60 | 1.48 | × | — | — |
| 比較例 2 | 0.07 | 0.58 | 1.46 | × | — | — |
| 比較例 3 | 0.07 | 0.62 | 1.49 | × | — | — |
| 比較例 4 | 0.07 | 0.81(赤) | 1.50 | × | × | — |
| 比較例 5 | 0.07 | 0.55 | 1.47 | × | — | — |
| 比較例 6 | 0.07 | 0.53 | 1.46 | × | — | — |
| 比較例 7 | 0.25 | 0.81 | 1.62 | △ | — | × |
| 比較例 8 | 0.10 | 0.55 | 1.52 | △ | — | × |

【0075】

【発明の効果】表 1 から明らかなように、本発明によっ

て得られた感熱記録体は、白色度の低下がなく、印字時の画質および感度に優れた感熱記録体であった。